

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10140170 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 05 . 98**

(51) Int. Cl. **C10M105/36**
C09K 5/04
// C10N 20:02
C10N 40:30

(21) Application number: **08311337**

(22) Date of filing: **06 . 11 . 96**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **TOGASHI HIROYASU**

(54) **COMPOSITION FOR REFRIGERATOR WORKING FLUID**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. for refrigerator working fluids, which contains a refrigerator oil based on a specific ester and a hydrofluorocarbon mixture contg. a specified amt. of difluoromethane and in which the refrigerator oil and the mixture are compatible with each other.

SOLUTION: This compsn. contains a refrigerator oil (A) based on an ester which is obtd. by reacting a 1-10C

linear and/or branched monohydric alcohol (e.g. n-butanol) with an arom. tribasic acid (e.g. trimellitic acid) or its anhydride and has an acid value of 1mgKOH/g or lower, a hydroxyl value of 10mgKOH/g or lower, an iodine value of 10 or lower, and a kinematic viscosity at 40°C of 25-150mm²/s and a hydrofluorocarbon mixture (B) which contains 45wt.% or higher difluoromethane and pref. comprises 45-70wt.% difluoromethane and 30-55wt.% pentafluoroethane. The compounding ratio of B to A is pref. (20/1)-(1/10), though not specifically limited.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140170

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 105/36

C 1 0 M 105/36

C 0 9 K 5/04

C 0 9 K 5/04

// C 1 0 N 20: 02

40: 30

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-311337

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 11 月 6 日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 富樫 博晴

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 冷凍機作動流体用組成物

(57) 【要約】

【課題】 エステルを基油とする冷凍機油と、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンを含有してなる、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた冷凍機作動流体用組成物を提供すること。

【解決手段】 1) 炭素原子数1~10の直鎖及び／又は分岐鎖の1価アルコールと、芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物とから得られるエステルを基油とする冷凍機油、及び2) ジフルオロメタン (H F C 3 2) を45重量%以上含有する混合ハイドロフルオロカーボン、を含有することを特徴とする冷凍機作動流体用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 炭素原子数1～10の直鎖及び／又は分岐鎖の1価アルコールと、芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物とから得られるエステルを基油とする冷凍機油、及び

2) ジフルオロメタン(HFC32)を45重量%以上含有する混合ハイドロフルオロカーボン、を含有することを特徴とする冷凍機作動流体用組成物。

【請求項2】 混合ハイドロフルオロカーボンが、さらにペンタフルオロエタン(HFC125)を含有する混合ハイドロフルオロカーボンである請求項1記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項3】 芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物の芳香環の炭素原子数が9～12である請求項1又は2記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項4】 芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物がトリメリット酸又はトリメリット酸無水物である請求項1～3いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項5】 冷凍機油が30体積%、ジフルオロメタン／ペンタフルオロエタンの比率が50/50(重量%)の混合ハイドロフルオロカーボンが70体積%の条件において、低温の二相分離温度が-20℃以下である請求項1～4いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

【請求項6】 エステルの40℃における動粘度が25～150mm²/sである請求項1～5いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた冷凍機作動流体用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、オゾン層保護のため冷蔵庫やクーラーに使用されていたジクロロジフルオロメタン(CFC12)は1995年で使用が禁止された。続いてルームエアーコンディショナー、パッケージエアーコンディショナーや産業用冷凍機等に使用されているクロロジフルオロメタン(HCFC22)の使用規制が始まった。そのため、このジクロロジフルオロメタンやクロロジフルオロメタンの代替品として、オゾン層を破壊することのないハイドロフルオロカーボン、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)やジフルオロメタン(HFC32)やペンタフルオロエタン(HFC125)が開発されている。

【0003】 これらのハイドロフルオロカーボンは、ジクロロジフルオロメタンやクロロジフルオロメタンに比べて極性が高いため、冷凍機油として従来より一般に使用されているナフテン系鉱物油やポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン等の潤滑油を用いると、これらの潤滑

油とハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪く、低温において二相分離を起こす。二相分離を起こすと、油戻りが悪くなり、熱交換器としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜が付着して伝熱を妨げ、また潤滑不良や起動時の発泡等の重要欠陥の原因となる。そのため、従来の冷凍機油はこれらの新しいハイドロフルオロカーボン存在下での冷凍機油として使用することができない。

【0004】 従って、現在のところ冷凍機油には上記ハイドロフルオロカーボンと相溶するポリアルキレングリコールやエステル、炭酸エステル等の基油が使用されている。

【0005】 実際に冷蔵庫には冷凍機油としてエステル基油、ハイドロフルオロカーボンとして、1,1,1,2-テトラフルオロエタンが使用されている。またルームエアーコンディショナー、パッケージエアーコンディショナーや産業用冷凍機等にも冷凍機油としてエステル基油が評価されている。

【0006】 しかしながら、ルームエアーコンディショナー、パッケージエアーコンディショナーや産業用冷凍機等の従来クロロジフルオロメタンが用いられていた分野においては、冷凍効率の観点から、ハイドロフルオロカーボンとしてジフルオロメタンを含む混合ハイドロフルオロカーボンが評価されている。しかしジフルオロメタンを使用すると、1,1,1,2-テトラフルオロエタンに比べてエステル基油との相溶性が悪くなり、低温において二相分離を起こす。特にジフルオロメタンの比率が45重量%以上で顕著となる。二相分離が起こると前述したように油戻りが悪くなり、熱交換器としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜が付着して伝熱を妨げ、また潤滑不良や起動時の発泡等の重要欠陥の原因となるため、低温におけるジフルオロメタンを含む混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の良い冷凍機作動流体用組成物、特にロータリー型、スクロール型、スクリュウ型圧縮機を用いるルームエアーコンディショナー、パッケージエアーコンディショナーや産業用冷凍機等では-20℃以下で相溶する冷凍機作動流体用組成物が要求されている。

【0007】 特開平4-226193号公報にはトリメリット酸と1価アルコールから得られるエステルを基油とする冷凍機作動流体用組成物が開示されているが、実施例にはトリメリット酸エステルの記載がなく、かつジフルオロメタンに関しては一切言及していない。

【0008】 特開平5-17789号公報、特開平5-32985号公報、特開平5-239480号公報、特開平6-9978号公報、特開平6-17073号公報にはヒンダードエステルを基油とする冷凍機油とジフルオロメタンを含む混合ハイドロフルオロカーボンからなる冷凍機作動流体用組成物が開示されているが、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に関しては一切言及していない。

【0009】特開平6-184575号公報にはジフルオロメタン40重量%及びペンタフルオロエタン60重量%からなる混合ハイドロフルオロカーボンとエステル基油の相溶性については記載されているが、エステル基油と、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に関しては一切言及していない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、エステルを基油とする冷凍機油と、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンを含有してなる、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた冷凍機作動流体用組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のエステルを基油とする冷凍機油を用いることにより、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物が前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】即ち、本発明の要旨は、

〔1〕 1) 炭素原子数1~10の直鎖及び／又は分岐鎖の1価アルコールと、芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物とから得られるエステルを基油とする冷凍機油、及び

2) ジフルオロメタン(HFC32)を45重量%以上含有する混合ハイドロフルオロカーボン、を含有することを特徴とする冷凍機作動流体用組成物、

〔2〕 混合ハイドロフルオロカーボンが、さらにペンタフルオロエタン(HFC125)を含有する混合ハイドロフルオロカーボンである前記〔1〕記載の冷凍機作動流体用組成物、

〔3〕 芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物の芳香環の炭素原子数が9~12である前記

〔1〕又は〔2〕記載の冷凍機作動流体用組成物、

〔4〕 芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物がトリメリット酸又はトリメリット酸無水物である前記〔1〕~〔3〕いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、

〔5〕 冷凍機油が30体積%、ジフルオロメタン／ペンタフルオロエタンの比率が50／50(重量%)の混合ハイドロフルオロカーボンが70体積%の条件において、低温の二相分離温度が-20℃以下である前記

〔1〕~〔4〕いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、

〔6〕 エステルの40℃における動粘度が25~150mm²/sである前記〔1〕~〔5〕いずれか記載の冷凍機作動流体用組成物、に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

1. 冷凍機油について

本発明に用いられる冷凍機油とは、炭素原子数1~10の直鎖及び／又は分岐鎖の1価アルコール(成分-1)と、芳香環を有する三塩基酸又は該三塩基酸の酸無水物(成分-2)とから得られるエステルを基油とする冷凍機油である。

【0014】①成分-1について

成分-1の直鎖及び／又は分岐鎖の1価アルコールの炭素原子数は1~10であり、好ましくは1~8であり、さらに好ましくは1~6であり、特に好ましくは1~4である。得られるエステルが適切な粘度を有する観点から、及びジフルオロメタン含有混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、炭素原子数は10以下が好ましい。成分-1のアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、1-メチルエタノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、3-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、n-デカノール等が挙げられる。これらの中でジフルオロメタン含有混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、メタノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、3-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールが特に優れている。

【0015】②成分-2について

成分-2は、得られるエステルが適切な粘度を有する観点から、及びジフルオロメタン含有混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、芳香環を有する三塩基酸が好ましい。成分-2の芳香環を有する三塩基酸としては、ジフルオロメタン含有混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性の観点から、好ましくは炭素原子数9~12の芳香環、より好ましくは炭素原子数9~10の芳香環、特に好ましくは炭素原子数9の芳香環を有する三塩基酸である。具体的には、冷凍機油の熱安定性の観点から、ヘミメリット酸、トリメシン酸、トリメリット酸が好ましく、入手性の観点からトリメリット酸がより好ましい。またエステルの製造には酸無水物を用いる方が反応性が高まるため、上記の三塩基酸の酸無水物も成分-2の好適例として挙げられる。本発明に用いられるエステルは、成分-1のアルコールの1種類以上と、成分-2の芳香環を有する三塩基酸又はその酸無水物の1種類以上とから、通常行われる公知のエステル化反応やエステル交換反応により得ることができる。

【0016】かかるエステルの具体例としては、メタノールとトリメリット酸のエステル、n-ブタノールとトリメリット酸のエステル、2-メチルプロパノールとトリメリット酸のエステル、n-ブタノールと2-メチル

プロパノールとトリメリット酸のエステル、*n*-ブタノールと2-エチルヘキサノールとトリメリット酸のエステル、2-メチルプロパノールと2-エチルヘキサノールとトリメリット酸のエステル、*n*-ブタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとトリメリット酸のエステル、2-メチルプロパノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとトリメリット酸のエステル等が挙げられる。なお本発明に用いられる冷凍機油はかかるエステルを基油とするものであり、該冷凍機油には2種類以上のエステルを用いてもよい。

【0017】本発明において用いられるエステルの酸価は特に限定されないが、金属材料の腐食、耐摩耗性の低下、熱安定性の低下、及び電気絶縁性の低下を抑制する観点から1mg KOH/g以下が好ましく、0.2mg KOH/g以下がより好ましく、0.1mg KOH/g以下が更に好ましく、0.05mg KOH/g以下が特に好ましい。ここで、酸価は例えばJIS K-2501の方法で測定できる。

【0018】本発明に用いられるエステルの水酸基価は、冷凍機油の吸湿性、熱安定性の観点から、10mg KOH/g以下が好ましく、8mg KOH/g以下がより好ましく、5mg KOH/g以下が更に好ましく、3mg KOH/g以下が特に好ましく、1mg KOH/g以下が最も好ましい。ここで、水酸基価は例えばJIS K-2501の方法で測定できる。

【0019】本発明に用いられるエステルのヨウ素価(1mg/100g)は特に限定されないが、エステルの熱酸化安定性の観点から10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましく、1以下が特に好ましい。ここで、ヨウ素価は例えばJIS K-3211の方法で測定できる。

【0020】本発明に用いられるエステルの40℃における動粘度は、省エネルギー性、密閉性及び耐摩耗性の観点から、25~150mm²/sの範囲が好ましく、30~100mm²/sの範囲がより好ましく、40~80mm²/sの範囲が更に好ましく、50~75mm²/sの範囲が特に好ましい。ここで、動粘度は例えばJIS K-2283の方法で測定される。本発明におけるエステルを基油とする冷凍機油には、ジフルオロメタン含有混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、鉱物油やポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、上記以外のエステルやポリエーテル、パーフルオロエーテル、リン酸エステル等を混合しても良い。尚、本発明におけるエステルは基油として用いるものであり、冷凍機油に配合される潤滑油の50重量%以上、好ましくは80重量%以上を占めるものである。

【0021】本発明におけるエステルを基油とする冷凍機油には、ジフルオロメタン/ペンタフルオロエタンの比率が45/55重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、通常使用される

酸化防止剤、極圧剤、油性向上剤、消泡剤、清浄分散剤、防錆剤、抗乳化剤、粘度指数調整剤、金属不活性化剤、流動点降下剤等の各種潤滑油添加剤を添加して使用することができる。

【0022】2. 混合ハイドロフルオロカーボンについて

本発明に用いられる混合ハイドロフルオロカーボンは、ジフルオロメタンを45重量%以上含有するものである。より好ましくは、さらにペンタフルオロエタンを含有する混合ハイドロフルオロカーボンである。好ましい配合比率は、冷凍効率及び安全性の観点から、ジフルオロメタンは45~70重量%が好ましく、45~60重量%が更に好ましい。ペンタフルオロエタンは30~55重量%が好ましく、40~55重量%が更に好ましい。最も好ましい配合比率の一つとして、ジフルオロメタン50重量%/ペンタフルオロエタン50重量%が挙げられる。

【0023】3. 冷凍機作動流体用組成物について
冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた、本発明の冷凍機作動流体用組成物は、前記のようなエステルを基油とする冷凍機油と、ジフルオロメタンを含有する混合ハイドロフルオロカーボンを含有するものである。本発明の冷凍機作動流体用組成物は、ロータリー型、スクロール型、スクリュウ型圧縮機に最適である。用途的にはルームエアコンディショナー、パッケージエアコンディショナーや産業用冷凍機等の圧縮機に用いるのに適している。

【0024】本発明の冷凍機作動流体用組成物において、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンの配合比率は特に限定されるものではなく、例えば混合ハイドロフルオロカーボン/冷凍機油=20/1~1/10重量比が好ましく、10/1~1/5重量比がより好ましく、5/1~1/5が特に好ましい。充分な冷凍能力を得る観点から、上記混合比は1/10以上であることが好ましく、冷凍機作動流体用組成物の粘度を好適にする観点から、20/1以下であることが好ましい。

【0025】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れたものである。冷凍機作動流体用組成物のかかる性質は、例えば以下に示す方法により評価できる。即ち、冷凍機油が30体積%、ジフルオロメタン/ペンタフルオロエタンの比率が50/50(重量%)の混合ハイドロフルオロカーボンが70体積%の条件において、低温の二相分離温度を測定することにより評価する。かかる条件で低温の二相分離温度を測定した場合、本発明の冷凍機作動流体用組成物の該温度は10℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-10℃以下であることが更に好ましく、-20℃以下であることが特に好ましく、-30℃以下であることが最も好ましい。

【0026】本発明の冷凍機作動流体用組成物には、次のような添加剤を適宜添加してもよい。

(i) 冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた、本発明の冷凍機作動流体用組成物には水を除去する添加剤を加えてもよい。水を除去する添加剤としてはエポキシ基を有する化合物や、オルトエステル、アセタール（ケタール）、カルボジイミド等の添加剤が挙げられる。

【0027】(ii) また、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた、本発明の冷凍機作動流体用組成物には、熱安定性を向上させるためのラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物やキレート能を有する金属不活性化剤を添加してもよい。

【0028】

【実施例】以下、製造例及び実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりななら限定されるものではない。

製造例

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管及び冷却器付きの脱水管を取り付けた1リットルの四つ口フラスコに、2-メチルプロパノール260.2g (3.5mol) 及びトリメリット酸無水物150.0g (0.78mol) を加えて、窒素気流下、118℃で常圧反応を10時間行*

った。このようにして得られたエステルを精製し、冷凍機油Aとした。また上記と同様の反応を行い、表1に示す本発明に用いる冷凍機油B～F、及び表2に示す比較品に用いる冷凍機油a～hを得た。

【0029】実施例に用いる混合ハイドロフルオロカーボン（ハイドロフルオロカーボン1～3）の組成は以下の通りである。

ハイドロフルオロカーボン1

HFC32/HFC125 (50/50重量%)

10 ハイドロフルオロカーボン2

HFC32/HFC125 (45/55重量%)

ハイドロフルオロカーボン3

HFC32/HFC125 (40/60重量%)

【0030】実施例

製造例で得られた冷凍機油の40℃動粘度（JIS K-2283）、及び冷凍機油が30体積%、ハイドロフルオロカーボン1、2及び3が70体積%の条件での二相分離温度を測定した。その結果を表1に示す。また、比較品の冷凍機油を用いて同様に測定した結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

	冷凍機油		40℃動粘度 (mm ² /s)	二相分離温度 (°C、30vol% *)		
	1価アルコール	酸/酸無水物		ハイドロフルオカーボン1	ハイドロフルオカーボン2	ハイドロフルオカーボン3
A	2-メチルプロパノール	トリメリット酸無水物	81.9	<-60	<-60	<-60
B	n-ブタノール	トリメリット酸無水物	26.1	-56	<-60	<-60
C	メタノール	トリメリット酸無水物	92.5	<-60	<-60	<-60
D	n-ブタノール/2-メチルプロパノール =30/70wt%	トリメリット酸無水物	46.8	<-60	<-60	<-60
E	2-メチルプロパノール/2-エチルヘキサノール =80/20wt%	トリメリット酸無水物	66.8	-35	-47	<-60
F	2-メチルプロパノール/3,5,5-トリメチルヘキサノール =80/20wt%	トリメリット酸無水物	67.1	-40	-51	<-60

* 冷凍機作動流体用組成物中の冷凍機油の体積%

【0032】

【表2】

	冷凍機油		40℃動粘度 (mm ² /s)	二相分離温度 (℃、30vol% *)		
	アルコール	酸/酸無水物		ハイドロフルオロカーボン1	ハイドロフルオロカーボン2	ハイドロフルオロカーボン3
a	iso-トリデカール	トリリット酸無水物	209.3	> 0	> 0	> 0
b	2-メチルデカール	7酸無水物	14.1	< -60	< -60	< -60
c	2-エチルヘキシル	7酸無水物	26.9	> 0	> 0	> 0
d	n-ブタール	ピリット酸無水物	常温 固体	測定不能	測定不能	測定不能
e	2-メチルデカール	ピリット酸無水物	常温 固体	測定不能	測定不能	測定不能
f	n-オクタール	ピリット酸無水物	71.7	> 0	> 0	> 0
g	ペンタエリスリール	2-エチルヘキサン酸	44.8	> 0	> 0	-5
h	ペンタエリスリール	2-メチルヘキサン酸	26.8	-19	-26	-36

* 冷凍機作動流体用組成物中の冷凍機油の体積%

【0033】上記の結果から、本発明品はいずれも相溶性に優れていることが分かった。特に相溶性が悪くなるハイドロフルオロカーボン1及び2を用いても、相溶性は-20℃以下であった。比較品d及びeは常温で固体であり、また比較品bは40℃動粘度が低く、冷凍機油として使用し難いことがわかった。また、冷凍機油a、c、f、g、hを用いた比較品での冷凍機作動流体用組成物の相溶性は、いずれも本発明品より劣るものであった。このことから、ジフルオロメタンを含む混合ハイド*

* ロフルオロカーボンを用いる冷凍機作動流体用組成物において、冷凍機油としてエステルを用いる場合、該エステルの構造により相溶性が顕著に異なることが分かる。

【0034】

【発明の効果】本発明により、ジフルオロメタンが45重量%以上の混合ハイドロフルオロカーボンを含有するものであっても、冷凍機油と混合ハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れた冷凍機作動流体用組成物を提供することが可能となった。